



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

PATENTS

Applicant: Haruo Sunakawa

Serial No.: 09/821,411

Art Unit: unassigned

Filed: March 29, 2001

Docket: 14463

For: METHOD OF MANUFACTURING
A NITROGEN-BASED SEMICONDUCTOR
SUBSTRATE AND A SEMICONDUCTOR
ELEMENT BY USING THE SAME

Dated: May 2, 2001

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

CLAIM OF PRIORITY

Sir:

Applicant in the above-identified application hereby claims the right of priority in connection with Title 35 U.S.C. §119 and in support thereof herewith submits a certified copy of Japanese Patent Application No. 2000-091963, filed on March 29, 2000.

Respectfully submitted,

Paul J. Esatto, Jr.
Registration No. 30,749

Scully, Scott, Murphy & Presser
400 Garden City Plaza
Garden City, NY 11530
(516) 742-4343
PJE/sf

CERTIFICATE OF MAILING UNDER 37 C.F.R. §1.8(a)

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: Assistant Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231 on May 2, 2001

Dated: May 2, 2001

Michelle Mustafa



日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 0 年 3 月 2 9 日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-091963

出 願 人

Applicant (s):

日本電気株式会社

2 0 0 0 年 1 2 月 8 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2000-3102729

【書類名】 特許願
 【整理番号】 33409511
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 H01L 21/205
 H01L 33/00
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
 【氏名】 砂川 晴夫
 【発明者】
 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内
 【氏名】 碓井 彰
 【特許出願人】
 【識別番号】 000004237
 【氏名又は名称】 日本電気株式会社
 【代理人】
 【識別番号】 100082935
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 京本 直樹
 【電話番号】 03-3454-1111
 【選任した代理人】
 【識別番号】 100082924
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 福田 修一
 【電話番号】 03-3454-1111
 【選任した代理人】
 【識別番号】 100085268
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 河合 信明
 【電話番号】 03-3454-1111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008279

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9115699

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化物系半導体層の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板材料を溶解するエッチング液を用いて、ヘテロ基板上に成長した窒化物系半導体層から前記ヘテロ基板の除去を行うことを特徴とする窒化物系半導体の製造方法。

【請求項2】 前記窒化物系半導体層の表面に保護膜を形成した後にヘテロ基板の溶解を行うことを特徴とする請求項1記載の窒化物系半導体層の製造方法。

【請求項3】 前記窒化物系半導体層が窒化物系半導体厚膜であることを特徴とする請求項1又は2記載の窒化物系半導体層の製造方法。

【請求項4】 前記窒化物系半導体層が窒化物系半導体素子構造であることを特徴とする請求項1又は2記載の窒化物系半導体層の製造方法。

【請求項5】 基板除去後の窒化物系半導体層上に窒化物系半導体素子構造を形成することを特徴とする請求項3記載の窒化物系半導体層の製造方法。

【請求項6】 前記保護膜が窒化物系半導体素子の電極を兼ねることを特徴とする請求項4又は5記載の窒化物系半導体層の製造方法。

【請求項7】 前記ヘテロ基板がサファイア基板であり、前記エッチング液がりん酸と硫酸の混合液またはこれらを含む混合液であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の窒化物系半導体層の製造方法。

【請求項8】 前記保護膜は金(Au)、白金(Pt)、チタン(Ti)-金(Au)、パラジウム(Pd)-金(Au)、ニッケル(Ni)-金(Au)、Ti-白金(Pd)-Au、AuZn、AuGeのうちのいずれかより選択されることを特徴とする請求項1乃至請求項7のいずれかに記載の窒化物系半導体層の製造方法。

【請求項9】 前記窒化物系半導体層は $I n_x G a_{1-x} N$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $A l_x G a_{1-x} N$ ($0 \leq x \leq 1$) のいずれかを含むことを特徴とする請求項1乃至請求項8のいずれかに記載の窒化物系半導体層の製造方法。

【請求項10】 前記窒化物系半導体層が $I n_x G a_{1-x} N$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $A l_x G a_{1-x} N$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $A l_x I n_y G a_{1-x-y} N$ ($0 \leq x + y \leq 1$) のうち少なくとも

とも2つの材料を含むことを特徴とする請求項1乃至請求項9のいずれかに記載の窒化物系半導体層の製造方法。

【請求項11】 前記サファイア基板の除去は、エッチング液の温度を300℃以上で行うことを特徴とする請求項7記載の窒化物系半導体層の製造方法。

【請求項12】 前記窒化物系半導体素子構造が、半導体レーザ、発光ダイオード、又は電界効果トランジスタであることを特徴とする請求項4乃至請求項6のいずれかに記載の窒化物系半導体層の製造方法。

【請求項13】 前記基板の除去後に窒化物系半導体層の基板側裏面を研磨して平坦化することを特徴とする請求項1乃至請求項6に記載の窒化物系半導体層の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、窒化物系半導体層の製造方法に関し、特に、ヘテロ基板上にエピタキシャル成長した窒化物系半導体層から基板を除去するときに窒化物系半導体層に与える影響を抑制した窒化物系半導体層の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

窒化物系半導体、例えば窒化ガリウム(GaN)は、禁制帯幅が3.4eVと大きく、かつ直接遷移型であることから青色発光素子材料に用いられている。発光デバイスの構造はエピタキシャル成長で作製するために、基板材料としては成長させるエピタキシャル層と同じ物質のバルク結晶を用いることが望ましい。しかしながら、GaNのような結晶では、窒素の解離圧が高いことによりバルク結晶を作製することが非常に難しく、GaN単結晶基板上にエピタキシャル成長を行い素子構造を作成することが困難であった。

【0003】

このため、サファイア(Al_2O_3)、シリコン(Si)、シリコンカーバイト(SiC)、ジंकオキサイド(ZnO)等、窒化物系半導体と格子定数や熱膨張係数などの物理的性質や科学的性質が異なるヘテロ基板上に窒化物系半導体層

をエピタキシャル成長して発光素子構造の作製が行われている。

【0004】

図5は、従来の窒化物系半導体レーザ構造断面の概略図である (S. Nakamura, Jan. J. Appl. 35, L74 (1996))。図5において、窒化物系半導体レーザ構造は、有機金属化学気相成長法 (MOVPE) を用いて作製している。(0001)面を表面とするサファイア基板51上に低温で30nmの厚さのアンドープ窒化ガリウム (Ga N) バッファ層52を形成する。次に、シリコン (Si) を添加した3μmの厚さのn型Ga Nコンタクト層53、Siを添加した0.1μmの厚さのn型 $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 54、Siを添加した0.4μmの厚さのn型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ クラッド層55、Siを添加した0.1μmの厚さのn型Ga N光ガイド層56、2.5nmの厚さのアンドープ $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 量子井戸層と5nmの厚さのアンドープ $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 障壁層からなる26周期の多重量子井戸構造活性層57、マグネシウム (Mg) を添加した20nmの厚さのp型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層58、Mgを添加した0.1μmの厚さのp型Ga N光ガイド層59、Mgを添加した0.4μmの厚さのp型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ クラッド層60、Mgを添加した0.5μmの厚さのp型Ga Nコンタクト層61を順次形成する。最後にp型のGa Nコンタクト層61上にニッケル (Ni) - 金 (Au) からなるp型電極62、n型Ga Nコンタクト層53にチタン (Ti) - アルミニウム (Al) からなるn型電極63を形成する。

【0005】

通常、半導体レーザの共振器鏡面は、基板とレーザ素子構造のへき開面が同じことを利用して形成している。しかし、ヘテロ基板の1つであるサファイア基板上に窒化物系半導体レーザを作製する場合、エピタキシャル成長層のへき開面となる(1-100)面 (M面) とサファイア基板のへき開面であるM面とがなす角度が30°であり、サファイア基板のへき開による共振器鏡面の形成が非常に困難となっている。このため、ヘテロ基板上的窒化物系半導体レーザ構造の共振器鏡面の形成を反応性イオンエッチングで行わなければならない、また反応性イオンエッチングによる共振器鏡面の形成では平滑性の良い共振器面を得ることは難しくなっていた。

【0006】

また、半導体レーザ素子では成長層表面と基板裏面にコンタクト電極を形成しているが、サファイア基板のように導電性のない基板上に形成した窒化物系半導体レーザ素子では、基板裏面にコンタクト電極を形成することができず、共振器鏡面の形成と同様に反応性イオンエッチングにより基板側のコンタクト層上まで除去を行いコンタクト電極を形成していた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

研磨によりヘテロ基板を除去し裏面の窒化物系半導体層にコンタクト電極を形成することも可能であるが、プロセスや研磨工程に十分耐えるために $50\mu\text{m}$ 程度以上の厚い窒化物系半導体層（例えば GaN ）を成長する必要がある。しかし、それぞれの熱膨張係数は GaN の $5.59 \times 10^{-6}/\text{K}$ とサファイアの $7.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ （上が c 軸（縦）方向で下が a 軸（横）方向の熱膨張係数）と大きく異なるため、成長した GaN 層を常温まで下げると凸状の反りが生じてしまう。これは窒化物系半導体素子構造を成長したときも同様である。反った状態のサファイア基板は均一に研磨することが難しく、研磨中にサファイア基板が薄くなると凸状の反り球率が変化し成長した窒化物系半導体層や素子構造にクラックが入ることがあった。

【0008】

本発明の目的は、ヘテロ基板上に成長した窒化物系半導体層又は窒化物系半導体素子構造からヘテロ基板を除去する際に、エピタキシャル成長層への影響を抑えて基板を除去する方法を提供することにある。さらに、エピタキシャル成長層への影響を低減したヘテロ基板の除去法を用いることで、生産性の高い大面積の窒化物系半導体基板または窒化物系半導体素子を得ることにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の窒化物系半導体層の製造方法は、基板材料を溶解するエッチング液を用いて、ヘテロ基板上に成長した窒化物系半導体層から前記ヘテロ基板の除去を行うことを特徴とする。窒化物系半導体層の表面に保護膜を形成した後にヘテロ基板の溶解を行うことを特徴とする。

【0010】

窒化物系半導体層は窒化物系半導体厚膜又は窒化物系半導体層が窒化物系半導体素子構造でもよい。また基板除去後の窒化物系半導体層上に窒化物系半導体素子構造を形成してもよい。

【0011】

ヘテロ基板がサファイア基板であり、エッチング液がりん酸と硫酸の混合液またはこれらを含む混合液であることを特徴とする。サファイア基板の除去は、生産性を考慮してエッチング液の温度を300℃以上で行うことが望ましい。

【0012】

保護膜が窒化物系半導体素子の電極を兼ねてもよい。また保護膜は金 (Au)、白金 (Pt)、チタン (Ti) - 金 (Au)、パラジウム (Pd) - 金 (Au)、ニッケル (Ni) - 金 (Au)、Ti - 白金 (Pd) - Au、AuZn、AuGeのいずれかである。

【0013】

窒化物系半導体層は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) のいずれかを含むことを特徴とする。或いは窒化物系半導体層が $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x + y \leq 1$) のうち少なくとも2つの材料を含むことを特徴とする。

【0014】

窒化物系半導体素子構造は、半導体レーザ、発光ダイオード、電界効果トランジスタのいずれかである。基板の除去後に窒化物系半導体層の基板側裏面を研磨して平坦化してもよい。

【0015】

【発明の実施の形態】

本実施の形態では、窒化物系半導体の成長基板の1つであるサファイア基板を例に、基板材料を溶解するエッチング液を用いて、ヘテロ基板上にエピタキシャル成長した窒化物系半導体層から基板の除去を行う方法について説明する。

【0016】

サファイアを溶解するエッチング液の報告としては、りん酸 (86%) と硫酸 (9

5%)の混合液を昇温してサファイアをエッチングするものがある(L.A.Mara S i n a et al., Crystal Res. & Technol. 17 1982 3 365-371)。この報告では、混合液によるサファイアのエッチング速度について報告されるが、他の材料への影響、とりわけサファイア基板上にエピタキシャル成長された窒化物系半導体層(例えばGa N)への影響については何も報告されていない。

【0017】

我々は、サファイアを溶解するエッチング液に注目し、サファイア基板を溶解する実験を行った。サファイア基板のエッチング液は上述の報告と同様にりん酸と硫酸の混合液を用い、エッチング温度を300℃とした。その結果、300℃の温度ではエッチング速度が1時間当たり、10 μ m程度とエッチング速度が低く、300 μ mの厚さのサファイア基板をエッチングして除去するためには、10時間もの長い時間が必要であることがわかった。さらに、混合液による窒化物系半導体への影響を調べるために、Ga Nについて同様な条件で実験を行ったところ、混合液を300℃以上の温度にすると、Ga Nは1時間あたり10 μ m以上のエッチング速度でエッチングされることがわかった。

【0018】

続いて、混合液中のりん酸と硫酸の割合とサファイアのエッチング速度(μ m/時間)の関係を調べるため、温度一定で混合液中のりん酸に対する硫酸の割合を変え、サファイア基板のエッチング実験を行った。実験では、サファイア基板をりん酸と硫酸の混合液で一定時間エッチングを行い、エッチング前の基板の厚さからエッチング後の基板の厚さの差を求めることにより、エッチング速度(μ m/時間)を求めた。温度は335℃で一定とし、エッチング液中のりん酸と硫酸の割合を1対0.5~3に変えて行った。また、りん酸と硫酸の蒸発による量の減少、濃度の変化を押さえるために、還流器の付いたビーカーを使用し、さらに、りん酸と硫酸の混合液中に含まれている水分を十分蒸発させてからエッチングを行った。

【0019】

図2はサファイアについての混合液のりん酸に対する硫酸の割合とエッチング速度の関係を示す図である。図2にあるように、溶液の温度が335℃で、りん酸

と硫酸の割合を対1~3程度とすることで、1時間当たり80 μ m程度でサファイア基板をエッチングできた。

【0020】

さらに実験から混合液中に含まれる水分を除去することにより混合液の設定温度を安定して制御でき、エッチング時間とサファイアのエッチング量が比例し、一定の速度でエッチングできることがわかった。

【0021】

次に、りん酸と硫酸の混合液の温度を変えた場合の窒化物系半導体とサファイアのエッチング速度の変化について実験を行った。混合液は、りん酸と硫酸の割合を1対2とし、混合液の温度を240℃から360℃の間で変化させた。試料には、Ga₂Nをエピタキシャル成長したサファイア基板を用いた。

【0022】

図3は、混合液の温度と、Ga₂N又はサファイアのエッチング速度の関係を示す図である。図3から明らかなように、サファイアおよびGa₂Nのエッチング速度は、りん酸と硫酸の混合液の温度に比例して上昇している。またGa₂Nのエッチング速度はサファイアのエッチング速度に比べ遅いため、両者のエッチング速度の差を利用して窒化物系半導体層又は窒化物系半導体素子構造を有するサファイア基板からサファイア基板だけをエッチング除去できることがわかった。

【0023】

また、混合液はサファイア基板だけではなくGa₂N層も溶解するため、Ga₂N表面を観察したところ、Ga₂N層の表面に凹凸状の荒れが生じていた。このため、窒化物系半導体層の表面荒れを防ぐため、窒化物系半導体表面に保護膜を形成して基板を溶解することが望ましい。表面に保護膜を形成することで、混合液の温度を上昇させてサファイア基板のエッチング速度を速くする場合でも、窒化物系半導体に直接影響を与えることがなく、窒化物系半導体とサファイアのエッチング速度差をより大きくでき、サファイア基板を除去する時間を短縮することができる。

【0024】

窒化物系半導体表面に形成する保護膜としては、混合液に対して耐エッチング

性を有することが望ましく、さらに保護膜の形成や除去の工程で窒化物系半導体への影響が少ない材料・構成が望ましい。

【0025】

<第1の実施の形態>本発明の第1の実施の形態について、図1を参照して説明する。第1の実施の形態では、サファイア基板上に窒化物系半導体厚膜を成長した構造から、エッチング溶液によりサファイア基板を除去し窒化物系半導体厚膜基板を形成している。

【0026】

初めに、厚さ $300\mu\text{m}$ の(0001)面のサファイア基板11上に有機金属化学気相成長法(MOVPE)を用いて、厚さ $1\mu\text{m}$ 程度のGaNバッファ層12を形成する。次に、GaNバッファ層12上に、 SiO_2 膜を形成しフォトリソグラフィ法とウェットエッチングで、マスク13と成長領域14に分離する。マスク(SiO_2 膜)13、および成長領域14は、それぞれ $4\mu\text{m}$ 、及び $3\mu\text{m}$ の幅のストライプ状とし、ストライプ方向は、[11-20]方向から 10° 傾けて形成している。続いて、塩化水素(HCl)/ガリウム(Ga)、アンモニア(NH_3)、水素(H_2)を用いた塩化物輸送法の気相成長(VPE: Vapor Phase Epitaxy)により、成長温度を 1000°C 、Ga上に供給するHCl量を毎分40cc、 NH_3 ガスを毎分1000ccでGaNの成長を行い成長領域14、マスク13上を埋め込んだ。180分間の成長で、サファイア基板上には平坦な表面で結晶性が良好な厚さ $250\mu\text{m}$ のGaN膜15が得られた。(図1(a))。

続いて、GaN膜15表面に厚さ 300nm の SiO_2 膜16を形成し、さらに厚さ 50nm のチタン(Ti)と厚さ $0.4\mu\text{m}$ の金(Au)を保護膜17として形成する(図1(b))。保護膜17を形成後、水素ガス雰囲気中、 450°C の温度で10分間熱処理を行う。

【0027】

次に、りん酸と硫酸を1対2の割合の混合液を還流器の付いた容器に入れ 335°C の温度に昇温する。りん酸と硫酸に含まれる含まれる水分を 100°C 以上の温度で十分蒸発させた溶液に基板を含む窒化物系半導体厚膜を浸し、サファイア基板のエッチングを行う。約230分で厚さ $300\mu\text{m}$ のサファイア基板11が溶解し、エッ

チングを続けることで、Ga₂Nバッファ層12、SiO₂のマスキング13、Ga₂N膜15の基板側も溶解する（図1(c)）。

【0028】

さらに、Ga₂N膜15表面に形成した保護膜17を硝酸と塩酸の混合液でエッチングし、SiO₂膜16をふ酸で除去してGa₂N層15による厚膜基板を形成する（図1(d)）。サファイア基板の溶解時にGa₂N膜15表面に保護膜17を形成しているためGa₂N膜15表面にエッチングによる凹凸等の表面荒れが発生することはない。また基板の除去後に窒化物系半導体層の基板側裏面を研磨して平坦化してもよい。

【0029】

第1の実施の形態によれば、サファイア基板上に形成した窒化物系半導体層から基板を除去する方法として、基板材料を溶解するエッチング液により基板の除去を行っているため、研磨によるサファイア基板の除去に比べ窒化物系半導体層にダメージを与えることなくサファイア基板の除去が可能となる。これにより、Ga₂N膜15を厚膜基板として用いることで、良好な結晶性の窒化物系半導体構造を得ることができる。サファイア基板に厚さ300μmを用いたが、厚いGa₂N膜を形成後、熱ひずみによって、クラックを防止できる厚さのサファイア基板であれば同様な効果が得られる。

【0030】

第1の実施の形態では、サファイア基板にC面を用いて示したが、(1-100)のM面、(1-102)のR面等の低指数面基板を用いてもエッチングすることができる。また、C面から微傾斜したサファイア基板を用いても同様な効果が得られる。

【0031】

また、りん酸と硫酸のエッチング液を335℃の温度で行ったが、これに限られるものではない。図2からわかるように、エッチング液の温度を変える場合は生産性を考慮して300℃以上の温度にすることが望ましい。

【0032】

Ga₂N膜35の保護膜17として厚さ50nmのTiと厚さ0.4μmのAuを用いたが、これに限られるものではなく、サファイア基板をエッチングする間、りん酸

と硫酸の混合液に耐える厚さ又は材質であればよい。Ti-Auの保護膜35によるGa_{0.5}N膜35表面近傍の金属汚染を避けるため、あえてSiO₂膜上に形成したが、Ga_{0.5}N膜35の保護を主とするのであればSiO₂膜はなくてもよい。

【0033】

さらに、Ga_{0.5}N膜35表面の保護膜37の材料として、チタン(Ti)-金(Au)を用いたが、白金(Pt)、Ti-Pt-Au、Ti-Pt、Au、パラジウム(Pd)-Au、ニッケル(Ni)-Au、アルミニウム(Al)-Au、AuZn、AuGe等のりん酸と硫酸とを含む混合液にエッチングしない材料であれば同様な効果が得られる。

【0034】

サファイア基板31上にGa_{0.5}Nバッファ層32、Ga_{0.5}N膜35を形成した例で示したが、これらに限られるものではなく、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) および $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x+y \leq 1$)、または、これらの層状構造でも同様な効果が得られる。またn型あるいはp型の不純物が添加されていても問題は無い。

【0035】

＜第2の実施の形態＞ 本発明の第2の実施の形態について、図4の概略図を参照して説明する。第2の実施の形態は、サファイア基板上に成長した窒化物系半導体厚膜からエッチング液によりサファイア基板を除去して窒化物系半導体厚膜を形成し、これを基板として窒化物系半導体層のエピタキシャル成長を行い窒化物系半導体素子の構造を形成するものである。

【0036】

第2の実施の形態では、基板材料として厚さ300 μm の(0001)面のサファイア基板を用いる。このサファイア基板31上に、有機金属化学気相成長法(MOVPE)により、厚さ1 μm 程度のGa_{0.5}Nバッファ層32を形成する。次に、Ga_{0.5}Nバッファ層32上に厚さ0.3 μm のSiO₂膜を形成し、フォトリソグラフィー法とウェットエッチングで、マスク33と開口部34を[1-100]方向にストライプ状を形成する。続いて、III族原料に塩化物を用いる塩化物輸送法の気相成長(VPE: Vapor Phase Epitaxy)を用いて、950℃以上の温度で、開口部34から成長

させマスク部33と埋め込んだ後、更に成長を続けて、厚さ $250\mu\text{m}$ 以上のGaN膜35を成長する。続いて、エピタキシャル成長層の表面に保護膜の形成を行う。成長したGaN膜35表面に、厚さ 50nm 以上の SiO_2 膜（図示せず）、厚さ 50nm 程度のチタン（Ti）と厚さ $0.1\mu\text{m}$ 以上の金（Au）を保護膜30として形成する。保護膜30の形成後、 400°C 以上の温度で熱アニールを行う（図4（a））。

【0037】

続いて、エッチング液としてりん酸と硫酸の混合液を用い、サファイア基板31をエッチングして除去する。さらにエッチングを続け、GaN膜32、 SiO_2 マスク33、及び界面近傍のGaN膜35までエッチングを行う。続いて、Ti-Auの保護膜30を王水（硝酸と塩酸の混合）で除去し、 SiO_2 膜33をふ酸（HF）で除去してGaN膜35の結晶を作製した（図4（b））。

【0038】

次に、GaN層35上に窒化物系半導体レーザ構造を有機金属化学気相成長法（MOVPE）を用いて作製する。 1000°C の温度に昇温して、Siを添加した厚さ $1\mu\text{m}$ のn型GaN層36、Siを添加した厚さ $0.4\mu\text{m}$ のn型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ クラッド層37、Siを添加した厚さ $0.1\mu\text{m}$ のn型GaN光ガイド層38、厚さ 2.5nm のアンダー $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 量子井戸層と厚さ 5nm のアンダー $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 障壁層からなる10周期の多重量子井戸構造活性層39、マグネシウム（Mg）を添加した厚さ 20nm のp型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層40、Mgを添加した厚さ $0.1\mu\text{m}$ のp型GaN光ガイド層41、Mgを添加した厚さ $0.4\mu\text{m}$ のp型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ クラッド層42、Mgを添加した厚さ $0.5\mu\text{m}$ のp型GaNコンタクト層43を順次形成しレーザ素子構造を形成する。p型のGaNコンタクト層43上に厚さ 50nm のパラジウム（Pd）と厚さ $0.3\mu\text{m}$ の金（Au）のp型電極44を形成する。最後に、GaN膜35の表面に厚さ 50nm のTi及び厚さ $0.3\mu\text{m}$ のアルミニウム（Al）からなるn電極45を形成する（図4（c））。

【0039】

第2の実施の形態では、ヘテロ基板の除去により得られたGaN膜15の結晶を基板として用いることで、基板上に成長する半導体レーザ（LD）、発光ダイオード等の発光素子構造及び電界効果トランジスタ等の電子デバイス構造に関して

良好な結晶性を得ることができ、サファイア基板のようなヘテロ基板を用いて素子を形成していたときの問題点を解決することができる。

【0040】

第2の実施の形態では、サファイア基板にC面を用いて示したが、(1-100)のM面、(1-102)のR面等の低指数面基板を用いてもエッチングすることができる。また、C面から微傾斜したサファイア基板を用いても同様な効果が得られる。

【0041】

また、Ga_{0.99}N膜35表面の保護膜37の材料として、チタン(Ti)-金(Au)を用いたが、白金(Pt)、Ti-Pt-Au、Ti-Pt、Au、パラジウム(Pd)-Au、ニッケル(Ni)-Au、アルミニウム(Al)-Au、AuZn、AuGe等のりん酸と硫酸とを含む混合液にエッチングしない材料であれば同様な効果が得られる。

【0042】

サファイア基板31上にGa_{0.99}Nバッファ層32、Ga_{0.99}N膜35を形成した例で示したが、これらに限られるものではなく、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$) および $\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x + y \leq 1$)、または、これらの層状構造でも同様な効果が得られる。またn型あるいはp型の不純物が添加されていても問題はない。

【0043】

さらに、サファイア基板近傍の選択成長の成長領域34やSiO₂マスク33を混合液によりエッチングする例を示したが、サファイア基板まで混合液によりエッチングでも良く、研磨等によりGa_{0.99}N膜32、SiO₂マスク33、及び界面近傍のGa_{0.99}N膜35を除去してもよい。また基板の除去後に窒化物系半導体層の基板側裏面を研磨して平坦化してもよい。

【0044】

＜第3の実施の形態＞本発明の第3の実施の形態について、図5の概略図を参照して説明する。第3の実施の形態では、サファイア基板上に窒化物系半導体薄膜、窒化物半導体レーザ構造を順次成長した後、エッチング液によりサファイア基板を除去して窒化物半導体レーザ素子を作製している。

【0045】

初めに、厚さ $300\mu\text{m}$ の (0001) 面サファイア基板31上に厚さ $1\mu\text{m}$ 程度の GaN 膜32が形成された基板を用い、GaN 膜32上に SiO_2 膜を形成しフォトリソグラフィ法とウェットエッチングでマスク33と成長領域34に分離する。マスク33、成長領域34は、それぞれ $2\mu\text{m}$ 及び $3\mu\text{m}$ の幅のストライプ状とし、ストライプ方向は $[1-100]$ 方向とした。続いて、塩化水素 (HCl) / ガリウム (Ga)、アンモニア (NH_3)、水素 (H_2) を用いる塩化物輸送法の気相成長 (VPE: Vapor Phase Epitaxy) により、 $200\mu\text{m}$ の GaN 層35を形成する。GaN 層35は Si 不純物を添加して n 型にしている (図5(a))。

【0046】

次に、GaN 層35上に窒化物系半導体レーザ構造を有機金属化学気相成長法 (MOVPE) を用いて作製する。 1000°C の温度に昇温して、Si を添加した厚さ $1\mu\text{m}$ の n 型 GaN 層36、Si を添加した厚さ $0.4\mu\text{m}$ の n 型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ クラッド層37、Si を添加した厚さ $0.1\mu\text{m}$ の n 型 GaN 光ガイド層38、厚さ 2.5nm のアンドープ $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 量子井戸層と厚さ 5nm のアンドープ $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 障壁層からなる10周期の多重量子井戸構造活性層39、マグネシウム (Mg) を添加した厚さ 20nm の p 型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層40、Mg を添加した厚さ $0.1\mu\text{m}$ の p 型 GaN 光ガイド層41、Mg を添加した厚さ $0.4\mu\text{m}$ の p 型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ クラッド層42、Mg を添加した厚さ $0.5\mu\text{m}$ の p 型 GaN コンタクト層43を順次形成しレーザ素子構造を形成する。p 型の GaN コンタクト層43上に厚さ 50nm のパラジウム (Pd) と厚さ $0.3\mu\text{m}$ の金 (Au) の p 型電極44を形成する。さらに、p 型電極44を形成後、 450°C の温度で熱処理を行う。この p 型電極44は、サファイア基板21のエッチング時に GaN 膜43表面の保護を兼ねている (図5(b))。

【0047】

次に、りん酸と硫酸を1対2の割合とし 350°C にしたエッチング液に図5(b) で得られた窒化物系半導体レーザ構造を浸し、サファイア基板の除去を行う。図3に示すように 350°C の温度では、1時間当たり $150\mu\text{m}$ 程度の速度でエッチングできるため、120分間程度で厚さ $300\mu\text{m}$ のサファイア基板31を除去することができる。更にエッチングにより GaN 膜32、マスク33及び GaN 膜35の一部まで

を溶解する。Ga_{0.5}N_{0.5}膜35は、Ga_{0.5}N_{0.5}バッファ層32との界面近傍の50 μ m程度までエッチングした。最後に、露出したGa_{0.5}N_{0.5}膜35の裏面に厚さ50nmのTi及び厚さ0.3 μ mのアルミニウム(Al)からなるn電極45を形成する(図5(c))。

【0048】

第2、第3の実施の形態の製造方法で作製された窒化物半導体レーザ素子では、基板としてGa_{0.5}N_{0.5}厚膜を用いることで、Ga_{0.5}N_{0.5}膜35のへき開方向であるM面でのへき開が可能となるため、反応性イオンエッチング等の複雑な工程が不要であり、かつ平滑性にも優れている窒化物系半導体レーザ素子を作製できる。また、n型電極45もGa_{0.5}N_{0.5}膜35の裏面に形成できるので、電極形成工程として、従来のような反応性イオンエッチングの工程が不要となりプロセスを簡略化できる。

【0049】

第3の実施の形態では、サファイア基板にC面を用いて示したが、(1-100)のM面、(1-102)のR面等の低指数面基板を用いてもエッチングすることができる。また、C面から微傾斜したサファイア基板を用いても同様な効果が得られる。

【0050】

りん酸と硫酸の混合液を含むエッチング液によりサファイア基板31、Ga_{0.5}N_{0.5}膜32、マスク33、さらにGa_{0.5}N_{0.5}膜35のGa_{0.5}N_{0.5}バッファ層32との界面近傍の50 μ m程度まで溶解により除去したが、これに限らず、エッチング液によりサファイア基板を除去した後、研磨によりGa_{0.5}N_{0.5}膜32、およびマスク33を除去し、さらにGa_{0.5}N_{0.5}膜35のGa_{0.5}N_{0.5}バッファ層32との界面近傍を除去してから、n型電極、およびへき開のよる共振器ミラー面を形成してもよい。

【0051】

【発明の効果】

本発明では、窒化物系半導体の基板材料を溶解する溶液を用いて、基板を除去しているため、基板上的窒化物系半導体の成長層にクラック等の影響を与えることなく基板を除去することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の第1の実施の形態における窒化物系半導体厚膜の製造方法を示す工程

図である。

【図2】

混合液中のりん酸に対する硫酸の割合を変化させたときのサファイアのエッチング速度の変化を示す図である。

【図3】

りん酸と硫酸の混合液の温度変化に対するサファイアとGaNのエッチング速度の変化を示す図である。

【図4】

本発明の第2の実施の形態における窒化物系半導体素子の製造方法を示す工程図である。

【図5】

本発明の第3の実施の形態における窒化物系半導体素子の製造方法を示す工程図である。

【図6】

従来の窒化物系化合物半導体レーザの構造を示す概略断面図である。

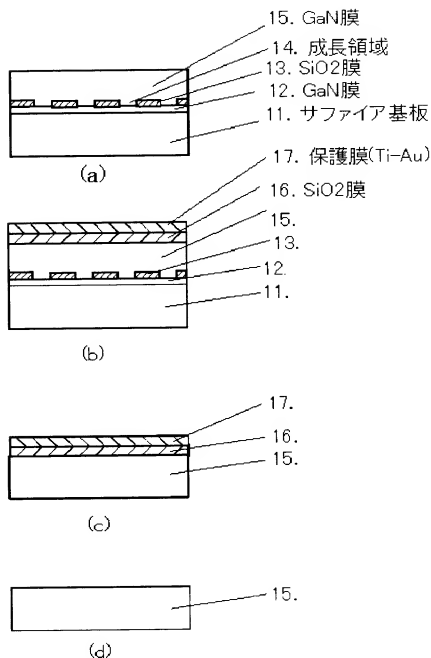
【符号の説明】

- 11 サファイア基板
- 12 GaNバッファ膜
- 13 マスク
- 14 成長領域
- 15 GaN膜
- 16 SiO₂膜
- 17 チタン(Ti) - 金(Au) からなる保護膜
- 31 C面のサファイア基板
- 32 GaNバッファ膜
- 33 マスク
- 34 成長領域
- 35 n型の不純物を添加したGaN膜
- 36 n型GaN層

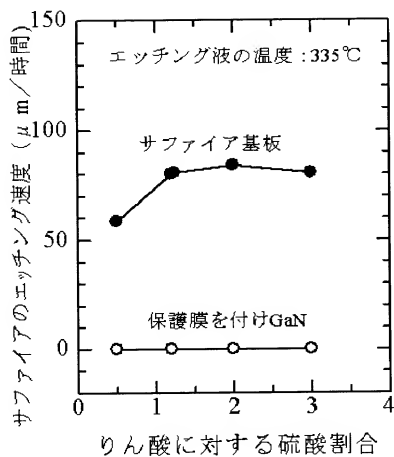
- 3 7 n型 $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ クラッド層
- 3 8 n型GaN光ガイド層
- 3 9 アンダー $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ とアンダー $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ 障壁層からなる10周期の多重量子井戸構造活性層
- 4 0 厚さ20nmのp型 $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 層
- 4 1 p型GaN光ガイド層
- 4 2 p型 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ クラッド層
- 4 3 p型コンタクト層
- 4 4 パラジウム (Pd) および金 (Au) からなるp型電極
- 4 5 チタン (Ti) とアルミからなるn電極

【書類名】 図面

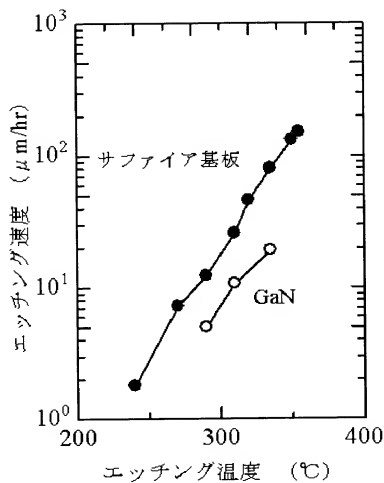
【図1】



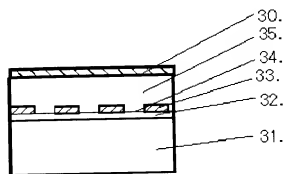
【図2】



【図3】



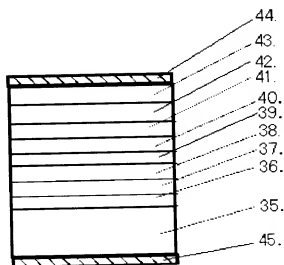
【図 4】



(a)

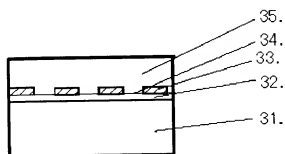


(b)

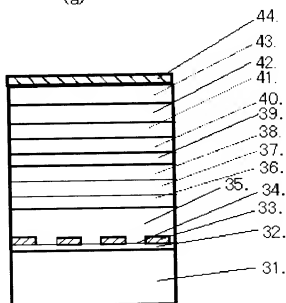


(c)

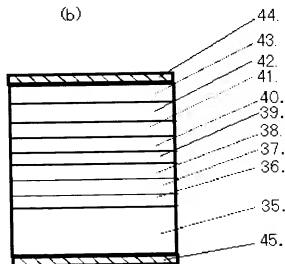
【図 5】



(a)

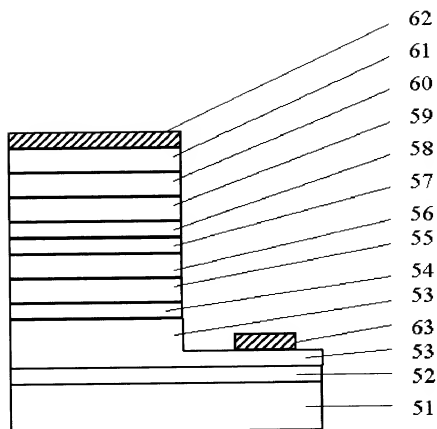


(b)



(c)

【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

ヘテロ基板上にエピタキシャル成長した窒化物系半導体層から基板を除去する際に窒化物系半導体成長層に与える影響を抑制する。

【解決手段】

(0001) 面のサファイア基板11上に塩化物輸送法の気相成長により平坦な表面で結晶性が良好な厚さ250 μ mのGa_{0.5}N_{1.5}膜15を成長する。次に、サファイア基板材料を溶解するエッチング液を用いて、サファイア基板上11上に成長したGa_{0.5}N_{1.5}厚膜15から基板11を溶解して除去する。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2000-091963

受付番号

50000391489

書類名

特許願

担当官

第五担当上席

0094

作成日

平成12年 3月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成12年 3月29日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 3 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 9 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目 7 番 1 号
氏 名	日本電気株式会社